



(19)

(11) Publication number:

04193522 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02322605

(51) Intl. Cl.: B29C 49/06

(22) Application date: 28.11.90

(30) Priority:	(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
(43) Date of application publication: 13.07.92	(72) Inventor: NAGASAKI KOSUKE HATA TADASHIGE MATSUZAKI KAZUHIKO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

**(54) POLYACETAL RESIN
HOLLOW MOLDED BODY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To make the degree of unevenness of wall thickness smaller to a substantial extent and increase strength to impact by molding polyacetal resin with specified melt index by the injection blow molding method at the specified resin temperature.

CONSTITUTION: Polyacetal resin with 0.05–10 melt index and with straight chain or branch or crosslinking molecular structure is molded by the blow molding method at the temperature of 180–240° C. Also from the viewpoint of upgrading the practical performance of a hollow molded body thus manufactured, it is preferable to blend or react a polymer composed of a vinyl polymer and an elastomer as main components for the purpose of improving resistance to impact with polyacetal. It is a composition of 0.5–50 pts. of a polymer composed of a vinyl polymer or an elastomer having –125° C–80° C glass transition temperature blended or reacted with 100 pts. of polyacetal.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-193522

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月13日

B 29 C 49/06
 // C 08 L 59/00
 B 29 K 59:00
 B 29 L 22:00

LML

2126-4F
 8215-4J

4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリアセタール樹脂製中空成形体

⑯ 特 願 平2-322605

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 長 崎 浩 介 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 畑 忠 重 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 松 崎 一 彦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアセタール樹脂製中空成形体

2. 特許請求の範囲

1 0.05～1.0のメルトインデックスを有し、かつ、直鎖又は分枝又は架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂を、180～240℃の樹脂温度で射出ブロー成形法によって成形した、ポリアセタール樹脂製中空体。

2 ポリアセタール樹脂が、ポリアセタール100部に対して、-125℃～80℃のガラス転移温度を有するビニル重合体又はエラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体0.5～50部を配合又は反応してなる組成物である請求項1記載の中空成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアセタール樹脂製中空成形体に関するものである。更に詳しくは射出ブロー成形法により成形された、優れた衝撃強度を有するポリ

アセタール樹脂製中空成形体に関するものである。

(従来の技術)

ポリアセタール樹脂はバランスのとれた機械物性を有するエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品等に幅広く用いられている。

しかしその多くは射出成形法によって成形されたいわゆる型物であり、ブロー成形法によって成形された中空成形体はほとんどない。これはポリアセタール樹脂の熔融流動特性がニュートン流動に近く、成形時のバリソンがドローダウンし易い事、及びドローダウンに起因して成形体に偏肉が生じ、その偏肉部の衝撃強度が著しく弱く、液体を入れる容器として要求される強度が不十分であるという欠点を有するためである。

中空成形体としての衝撃強度を上げる方法として、ポリアセタール樹脂にポリウレタン等のエラストマーを配合した組成物を原料として中空成形体を製造する方法が公知となっているが、上記従来技術で製造されたポリアセタール樹脂組成物を

原料として製造した中空成形体は、衝撃強度の向上は見られるものの中空成形体の偏肉は完全には改良されないために衝撃強度は不充分であり、更なる改良が望まれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を克服し、液体等を入れる容器として十分な衝撃強度を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、検討を進めた結果、特定のメルトインデックスを有するポリアセタール樹脂を、特定の樹脂温度で、射出ブロー成形法によって成形した中空成形体が、その偏肉の度合いが極めて小さく、極めて優れた衝撃性能を有するポリアセタール樹脂製中空成形体を取得できる事を見出し、本発明に到った。

すなわち本発明は、0.05～1.0のメルトインデックスを有し、かつ、直鎖又は分岐又は架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂を、180

には、樹脂の熔融強度が小さく、ドロウダウンを引き起こしてしまい、成形体に偏肉が生じて所望の衝撃強度を有する成形体を得ることができない。

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂は、MIが0.05～1.0の範囲のポリアセタールであれば、直鎖、分岐、架橋のいずれの分子構造のものも使用できる。これらの分子構造の中でも、成形体の外観の観点、すなわち成形体の表面仕上りの観点とドロウダウン防止の観点から、分岐もしくは架橋の分子構造がより好ましい。

ここで直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また分岐の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を1分子中に3個以上含有する多官能性化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオ

～240℃の樹脂温度で、射出ブロー成形法によって成形した、ポリアセタール樹脂製中空成形体である。

本発明ではメルトインデックス（以降MIと略記）が、0.05～1.0、好ましくは0.5～3の範囲にあるポリアセタール樹脂を原料として用いる。

ここで本発明のMIはASTM D-1238で測定した値を言う。（単位g/10分）

MIが0.05未満の場合には、熔融粘度が高いために、バリソンを射出成形で形成することが著しく困難となる。一方、MIが1.0を超える場合には、熔融強度が小さくなり、バリソンをブローアップする過程でドロウダウンを引き起こしてしまい、良好な衝撃強度を有する成形体を得る事が出来ない。

また、本発明では押出温度が180～240℃の範囲にあることが必要である。好ましくは185～220℃である。押出温度が180℃未満の場合には、良好な形状を有する成形体を得ることができない。一方、押出温度が240℃を超える場合

キサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また架橋の分子構造を有するポリアセタール樹脂は、エポキシ基を1分子中に2個以上含有する多官能性グリシジルエーテルの存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合するか、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によって得られる。

また本発明では、耐衝撃性改良のための重合体を、直鎖、分岐、架橋のポリアセタールに配合もしくは反応してなる組成物を原料として使用しても良いし、或いはこれらの重合体を配合もしくは反応せずに、ポリアセタール単体を原料として使用しても良い。

しかしながら得られる中空成形体の実用性能を向上させる観点から、ビニル重合体、エラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体をポリアセタールに配合もしくは反応させて用いる方が好ましい。

ここで耐衝撃性改良のための重合体とは、 $-125 \sim 80^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有するビニル重合体もしくはノ及びエラストマーである。

ここでビニル重合体を具体的に説明する。

ビニル重合体の第1のグループは、低密度ポリエチレン(LD)、高密度ポリエチレン(HD)、直鎖低密度ポリエチレン(LL)、低密度ポリエチレン・スチレングラフト共重合体、低密度ポリエチレン・アクリロニトリルスチレングラフト共重合体、変性低密度ポリエチレン(水酸基変性)等のポリエチレン系重合体である。

ビニル重合体の第2のグループは、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、変性エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(水酸基変性)、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸・2-ヒドロキシエチルメタアクリル酸共重合体、変性エチレン・酢酸ビニル共重合体(水酸基変性)等のエチレン系重合体である。

ビニル重合体の第3のグループは、ポリブタジ

エン、変性水添ポリブタジエン(水酸基変性)、イソブレン・ブタジエン共重合体等のブタジエン系重合体である。

これらのビニル重合体の他に、ガラス転移温度が $-125 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の間にあるビニル重合体を用いる事も可能である。

次にエラストマーを具体的に説明する。

本発明で言うエラストマーとは、熱可塑性の重合体であり、無定形でありガラス転移温度の低いセグメント(ソフトセグメント)と熱可逆的な架橋・結合構造をつくるガラス転移温度の高いセグメント(ハードセグメント)の共重合体である。

本発明では、ソフトセグメント及びハードセグメントのガラス転移温度が、 $-125 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の間にあるエラストマーを用いる事が可能である。

エラストマーの第1のグループは、ポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハードセグメントとするものである。ポリスチレンと組み合わせられるべきソフトセグメントには、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系、水素添

加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレン等の水素添加ジエン系がある。これらのポリスチレン系エラストマーの中でも特にポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体及びポリスチレンー水素添加ポリブタジエンブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第2のグループは、ポリエステル系エラストマーであり、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性・ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン・ブチレンテレフタレート等のポリエステルをハードセグメントとするものである。ポリエステルと組み合わせられるべきソフトセグメントには、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルがある。

これらのポリエステル系エラストマーの中でも特にポリブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロック共重合体、ポリエチレン・ブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

エラストマー部分の第3のグループは、ポリアミド系エラストマーであり、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドをハードセグメントとするものである。ポリアミドと組み合わせられるべきソフトセグメントには、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンサクシネート等のポリエステルがある。これらのポリアミド系エラストマーの中でも特にナイロン6-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロック共重合体が好ましい。

エラストマーの第4のグループは、ポリウレタンエラストマーであり、ウレタンをハードセグメントとするものである。

ここでウレタンは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール等

のグリコールとを反応させる事によって得られる。

ウレタンと組み合わされるべきソフトセグメントにはポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート等のポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールがある。

これらのポリウレタン系エラストマーの中でも特に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンが好ましい。

これらのエラストマーの他に、ガラス転移温度が $-125 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の間にあるエラストマーを用いる事も可能である。

ビニル重合体、エラストマーは、直鎖、分岐、架橋のポリアセタールと配合されるか、ジイソシアネート等の結合剤を媒介としてポリアセタールと反応して用いられる。

ビニル重合体、エラストマーを主成分とする耐衝撃性改良のための重合体の配合もしくは反応量

は、ポリアセタール100部に対して、0.5～50部の範囲にある事が好ましい。重合体の配合、反応量が0.5部未満の場合には、射出ブロー成形法によって得られた中空成形体の耐衝撃性が不充分となる場合がある。一方、重合体の配合、反応量が50部を超える場合には、中空成形体の耐溶剤性が不充分となり、容器として実用上問題となる場合がある。

本発明の中空成形体の原料として用いられるポリアセタール樹脂には、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、結晶核剤、着色剤等の公知の安定剤、添加剤を配合しても差し支えない。

本発明の中空成形体は公知の射出ブロー成形機によって成形されるが、通常ポリオレフィン、ポリスチレン等の成形体を製造する際に用いられる一般的な射出ブロー成形機によって製造されることが好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の用語の意味する所は下記の

とおりである。

MI : 190°C 、2.16 kg 標準荷重下での
溶融指数 (ASTM D-1238
E 条件に準じて測定)

酸化防止剤 : 2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

熱安定剤 : ナイロン3

また、得られた中空成形体の諸物性は、以下に示した方法に準じて測定した。

肉厚及び偏肉度合 : 円筒状の容器を下吹き込み法でブロー成形し、その側面部の肉厚を市販のマイクロメーターで測定した。底面より高さ10mmの側面部の肉厚 T_1 (mm) と、容器全体の高さのちょうど半分に相当する高さの側面部の肉厚 T_2 (mm) について測定を実施し、その比 (T_1/T_2) を求めた。本測定法で求めた T_1/T_2 の値が1に近いほど好ましく、さらに好ましくは T_1/T_2 の値が0.9以上1.1以下の範囲にある中空成形体が、液体等を入れる容器として好適に用いられる。

耐衝撃性能 : 得られた中空成形体中に、中空成

形体の内容積の80%の体積に相当する純水を入れ、栓をして密封した後、地上1mの高さからコンクリート地面上に落下させて成形体の破壊状態を測定した。成形体の栓以外の部分に割れ、傷等が生じ、中に封入した水が少しでも外部に漏れたものは不可と判定し、成形体1000個当りの、不可と判定された個数を衝撃強度指数として、耐衝撃性能を測定した。

本測定法で測定した衝撃強度指数が10 (個/1000個) 以下、好ましくは5 (個/1000個) 以下の中空成形体が、液体等を入れる容器として好適に用いられる。

実施例1

ポリアセタール樹脂 (分岐) の製法

無水のホルムアルデヒドを、分岐剤としてグリセリン、重合触媒としてテトラブチルアンモニウムアセテートを含むシクロヘキサン中に吹き込み、 50°C にて重合を行なった。重合体を||過によっ

てシクロヘキサンより分離後、無水酢酸を用いて重合体の末端を安定化せしめた。

安定化された重合体100部に対して、ポリウレタンエラストマー、(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールより合成、ガラス転移温度-48℃及び15℃)12部、酸化防止剤0.5部、熱安定剤0.3部を配合し、65mmφ二軸押出機で熔融混合せしめペレットとした。このペレットのMIは0.13であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記ペレットを用いて、東芝機械製IB150型改造射出ブロー成形機にて、210℃の樹脂温度で、直径50mmφ、高さ100mm内容積200mlの円筒状の容器を下吹き込み法で成形した。成形性は良好であり、得られた成形体は光沢のある優れた表面性を有していた。また、この中空成形体の肉厚は $T_1 = 1.01\text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.03\text{ mm}$ であ

は2.2であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例1と同じ成形機にて、190℃の樹脂温度で、直径40mmφ、高さ50mm、内容積60mlの円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有していた。

肉厚 : $T_1 = 0.99\text{ mm}$ 、 $T_2 = 1.00\text{ mm}$

偏肉度合(T_1/T_2) : 0.99

衝撃強度指数 : 1 (個/1000個)

以上の如く、この中空成形体は優れた衝撃特性を有していた。

実施例3

ポリアセタール樹脂の製法

トリオキサン、1,3-ジオキソランに、重合触媒としてトリフロロメタンスルホン酸を加え、二軸ニーダー中で90℃で重合せしめた。この重合

り、偏肉度合 T_1/T_2 は0.98であり、偏肉度合は極めて小さいものであった。更にこの中空成形体の衝撃強度指数は2 (個/1000個)であり、良好な耐衝撃性能を有していた。

実施例2

ポリアセタール樹脂(架橋)の製法

トリオキサン、エチレンオキシドに架橋剤として1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、重合触媒として三弗化ホウ素ジブチルエーテルを加え、二軸ニーダー中で85℃で重合せしめた。重合体にトリエチルアミン及び水を加え65mmφ二軸押出機中で安定化せしめた。次いでこの重合体100部に対して、ポリエステル系エラストマー(テレフタル酸、アジピン酸、イソフタル酸、1,4-ブタンジオールより合成、ガラス転移温度-18℃)5部、酸化防止剤0.4部、熱安定剤、0.3部を配合し、65mmφ二軸押出機で熔融混合せしめ、ペレットとした。このペレットのMI

体にトリブチルアミン、水を加え、65mmφ二軸押出機中で安定化せしめた。次いでこの重合体100部に対して、酸化防止剤0.3部、熱安定剤0.25部を配合し、65mmφ二軸押出機で熔融混合せしめペレットとした。このペレットのMIは4.2であった。

中空成形体の製法及び中空成形体の物性

上記のペレットを用いて、実施例1と同じ成形機にて、205℃の樹脂温度で、直径50mmφ、高さ50mm、内容積100mlの円筒状の容器を下吹込法で成形した。この中空成形体は以下の物性を有しており、耐衝撃性に優れていた。

肉厚 : $T_1 = 1.02\text{ mm}$ 、 1.09 mm

偏肉度合(T_1/T_2) : 0.94

衝撃強度指数 : 5 (個/1000個)

比較例1 (押出ブロー成形法の例)

押出ブロー成形法による中空成形体の製法及び

中空成形体の物性

実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、50 mmφ単軸押出機付ブロー成形機にて、押出樹脂温度210℃で、直径50 mmφ、高さ100 mm、内容積200 mlの円筒状の容器を下吹き込み法で成形した。成形時にはバリソンがドロダウンス、成形性は不良であった。得られた中空成形体の肉厚は $T_1 = 0.67$ mm、 $T_2 = 1.07$ mmであり、偏肉度合 T_1/T_2 は0.63であり、その度合の大きいものであった。更にこの中空成形体の衝撃強度指数は174 (個/1000個)であり、容器として十分な衝撃強度を有していなかった。

比較例2 (樹脂温度の例)

実施例1で用いたポリアセタール樹脂を、実施例1と同じ成形機にて、178℃の樹脂温度で射出ブロー成形することを試みたが、得られた成形体の形状は不完全で、良好な成形体を得ることができなかった。

また樹脂温度を243℃まで上げて成形を試みた。得られた成形体は以下の物性を有しており、

を試みたが、樹脂の流動性が悪くバリソンを射出成形することができなかった。

実施例4～10、比較例4～7

第1表に示す直鎖、分岐、架橋の構造を有するポリアセタール、第1表に示す耐衝撃性改良のための重合体、酸化防止剤及び熱安定剤より、第1表に示す樹脂温度で、実施例1と同じ成形機にて実施例1と同一の中空成形体の成形を行った。成形性はいずれの実施例においても良好であった。

また、各実施例のポリアセタール樹脂製中空成形体の、肉厚、偏肉度合、衝撃特性指数を第1表に併わせて示したが、これらの実施例においてはいずれも良好であり、優れた衝撃特性を有していた。

一方、比較例においては、いずれも得られた成形体の偏肉度合が大きく、衝撃特性は不充分であった。

(以下余白)

偏肉の度合が大きく、良好な耐衝撃性を有していなかった。

肉厚 : $T_1 = 0.62$ mm, $T_2 = 1.10$ mm

偏肉度合(T_1/T_2) : 0.56

衝撃特性指数 : 256 (個/1000個)

比較例3 (MIの例)

無水のホルムアルデヒドを重合して、MIが10.8の直鎖の構造を有するポリアセタールを合成した。このポリアセタールに酸化防止剤、熱安定剤を加えてポリアセタール樹脂とした。このポリアセタール樹脂を用いて、実施例1と同じ成形機にて射出ブロー成形を試みたが、バリソンのドロダウンが激しく、ブロー成形は不可能であった。

一方、無水のホルムアルデヒドと分岐剤としてグリセリンとより、MIが0.03の分岐の構造を有するポリアセタールを合成した。このポリアセタールに酸化防止剤、熱安定剤を加えたポリアセタール樹脂とした。このポリアセタール樹脂を用いて、実施例1と同じ成形機にて射出ブロー成形

第 1 表

No.	ポリアセタール樹脂				中空成形 体の成形	中空成形体の物性			
	樹脂の 構造	耐衝撃性改良のための重合体	射出成形温度 (℃)	配合又は 反応量(%)	MI	樹脂温度 (℃)	肉厚(mm) T ₁ T ₂	偏肉度合 T ₁ /T ₂	衝撃強度指数 (個/1000個)
実施例4	直鎖	—	—	—	5.02	187	0.95 1.02	0.93	5
5	直鎖	変性エチレン・プロピレン・ブテン共重合体	-28℃/35	—	2.37	200	1.02 1.03	0.99	5
6	分岐	ポリスチレン-水素化ポリブタジエンブロックポリマー	-95℃, 90℃/5	—	1.51	207	0.99 1.05	0.94	3
7	分岐	ナイロン12-ポリブタジエンブロック-ポリブタジエン	-50℃, 50℃/7	—	9.07	185	0.95 1.04	0.91	5
8	直鎖	ポリブタジエン・ポリブタジエン・ポリブタジエン共重合体	-46℃, 53℃/2	—	0.08	215	1.00 1.02	0.98	4
9	分岐	ナイロン6,6-ポリブタジエン・ポリブタジエン共重合体	-48℃, 57℃/10	—	1.80	205	0.91 0.94	0.97	1
10	直鎖	低密度ポリエチレン-ポリブタジエン共重合体	-125℃, 87℃/5	—	4.00	195	1.10 1.11	0.99	2
11	直鎖	—	—	—	2.50	200	1.10 1.18	0.93	8
12	分岐	—	—	—	1.60	205	1.00 1.05	0.96	5
比較例4	直鎖	—	—	—	5.02	250	0.70 1.01	0.69	321
5	分岐	ポリスチレン-水素化ポリブタジエンブロックポリマー	-95℃, 90℃/5	—	0.04	250	—	—	—
6	直鎖	変性エチレン・プロピレン・ブテン共重合体	-28℃/35	—	12.31	200	1.10 1.50	0.73	307
7	分岐	ナイロン6,6-ポリブタジエン・ポリブタジエン共重合体	-48℃, 57℃/10	—	10.53	205	0.62 1.21	0.51	526

注) 溶融粘度が大きく、バリソンを成形することができなかった。

(発明の効果)

本発明のポリアセタール樹脂製中空成形体は、
 特定のMIを有するポリアセタール樹脂を、特定
 の樹脂温度で射出ブロー成形法によって成形され
 ることによって、その肉厚の偏肉度合が著しく小
 さくなり、優れた衝撃強度を有する。本発明の中
 空成形体は、有機溶媒や水溶液等の液体又は粉体
 を保存する容器等の用途において新市場を形成す
 る。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 渡辺 一 雄